

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-47097

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)3月7日

H 05 B 33/22

7254-3K

G 09 F 9/30

6615-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 エレクトロルミネセンス素子

⑮ 特 願 昭59-167483

⑯ 出 願 昭59(1984)8月10日

⑰ 発 明 者 石 子 雅 原 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑱ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

エレクトロルミネセンス素子

## 2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一方が透明電極で構成された一対の電極間にサンドイッチ状に挟まれた発光層と、該発光層と前記電極のうち、少なくとも一方の電極との間に薄い中間絶縁層、半導体層、絶縁層を順次積層した複合膜を介在させたことを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、発光層に交番電界を印加することにより発光を呈する薄膜エレクトロルミネセンス素子(以下EL素子と略記)に関するものである。

〔従来の技術〕

代表的な薄膜EL素子である二重絶縁型EL素子の基本的断面構造を第3図に示す。図において、ガラス等の基板1の上にITO等の透明電極2、第一絶縁層3、発光層4、第2絶縁層5、背面電極

6が順次積層されている。各層は真空蒸着法、スパッタ法、プラズマあるいは光CVD法、有機金属CVD法あるいは原子層エピタキシャル法等により作製される。

発光層4はZnSあるいはZnSe等のⅡ-V化合物半導体薄膜からなり、適当な発光中心を添加することにより発光中心固有の電界発光が生じる。発光中心として、例えばMnをドーブした場合は黄橙色、TbF<sub>3</sub>をドーブした場合は緑色、SmF<sub>3</sub>をドーブした場合は赤色の電界発光を得ることができる。電界発光は発光層に10<sup>5</sup> V/cm程度の高電界が印加されることにより、電界加速された電子が発光中心を衝突励起して生じていることが知られている。このZnS、ZnSe等の発光層4は高電圧印加時、局部的に過大電流が流れ絶縁破壊に至ることを防止するとともに、湿気等による素子劣化を防止する目的のためY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の絶縁体3、5でサンドイッチされた構造となつている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このような構造をもつ従来のEL素子によれば、

電界発光が生じるために、発光層4に $10^4$  V/cm程度の電界が必要であるのに加え、印加電圧が発光層と絶縁層とに分割されるので必然的に高電圧で駆動しなければならなかつた。このためにピンホール等欠陥がなく絶縁破壊電界の高い絶縁層を形成し、EL素子に絶縁破壊が全く生じないようにしなければならなかつた。更に高電圧で駆動するために、駆動回路の低価格化や小型化が困難であるという欠点も有していた。

一方、第3図の構成をした従来のEL素子において、背面電極6は抵抗を小さくするため普通Al等の金属が使用されている。絶縁層3、5および発光層4は可視光に対して透明であるため、外部入射光が前記Al等の背面電極で反射され、EL素子が見づらくなるとともに、コントラストを悪くしているという欠点を有していた。

そこで、本発明は以上の如き事情を考慮してなされたものであり、従来のEL素子に比べ低電圧で発光を呈し、かつ表示品質の高いEL素子を提供することを目的としている。

本発明の特徴は、薄い中間絶縁層25と半導体層26を、従来のEL素子の発光層-絶縁体界面に挿入することにより、発光輝度の低下がほとんどなく、低電圧で発光を呈するEL素子が作製できるようになつたことである。この原因として、半導体層で生成、加速された電子が発光層に注入されるため、低電圧より発光が生じるが、中間絶縁層を入れることで発光層-半導体界面にエネルギーバリアーを形成し、高いエネルギーを有する電子だけを半導体層側より発光層側へ有効に注入できるようになつたと考えられる。従つて、従来の素子と同程度の発光効率と輝度が低電圧で得ることができる。

絶縁層は $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$ の他、 $a\text{-Si}_x\text{Cl}_{1-x}\text{:H}$ や $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ あるいは積層した膜を使用しても同様な効果を得ることができる。本発明のもう一つの特徴は、前記半導体層がバンドギャップが1.7-1.9 eVであるため、外部入射光を充分に吸収し、EL素子面からの反射が減少し、コントラストが上がることである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、一対の電極間にサンドイッチ状に挟まれた発光層を有し、かつ少なくとも一萬の電圧と発光層の間に順次薄い絶縁体、半導体および絶縁体を順次積層してなる複合膜を介在させたことを特徴とするEL素子である。

第1図は本発明の基本的断面構成を要する図である。第1図において、ガラス等透光性基板21上に透明電極22、第1絶縁層23を順次真空蒸着法、スパッタ法あるいはCVD法等により形成し、続いて $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ あるいは $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 等と発光中心物質、例えばMnを同時に真空蒸着あるいはスパッタ法で発光層24を形成する。しかるのちに、プラズマCVD法、反応性スパッタ法あるいはイオンプレーティング法などにより、薄い中間絶縁層25、半導体層、第3絶縁層27を発光層24上に形成し、最後にAl等の金属電極28を真空蒸着したのち防湿膜29で被覆してEL素子を完成する。この背面電極28と前記透明電極22との間に交番電圧を印加することにより電界発光を呈する。

以下に本発明の実施例を示す。

〔実施例1〕

第1図において、ガラス基板21上にITO等の透明電極22を真空蒸着法で2000Å程度堆積し、続いてr.iスパッタ法で $\text{BaTiO}_3$ 膜を3000Å堆積し、第一絶縁層23を形成する。基板温度200℃で $\text{ZnS}$ およびMnを共蒸着法で5000Å堆積し、真空中で550℃2時間の熱処理をおこなう。しかるのちにプラズマCVD法で $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$ を50-150Å形成し、薄い中間絶縁層25とする。この $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$ 形成は $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ および $\text{SiH}_4$ ガスを使用するが、次の $a\text{-Si}_1\text{:H}$ の半導体層26は $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ の導入を停止し、 $\text{SiH}_4$ ガスだけで2000Åの膜厚を形成する。第3絶縁層27は再び $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ ガスを導入し $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$ を2000Å形成する。最後にAlを真空蒸着をして、背面電極28を形成する。 $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$ および $a\text{-Si}_1\text{:H}$ 膜は非常に緻密な膜であることが知られており、剝離や輝度低下等、発光層に湿気が侵入することにより生ずる劣化を防ぐ効果が高い。更に $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$ 、 $a\text{-Si}_1\text{:H}$ 、 $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$ を順次積層

した複合膜は、ガス組成をプロセスの中断なしに逐次的に変化させることが容易である。このため、ゴミ、ホコリ等の侵入が非常に少なく、絶縁破壊をひき起こす欠陥を充分小さくおさえることが可能となつた。

#### 〔実施例2〕

第2図は本発明の他の実施例を示す構成図である。図において、ガラス基板31上に、透明電極32、発光層33、中間絶縁層34、半導体層35、第3絶縁層36および背面金属電極37を前実施例と同一の条件で順に積層形成したものである。

本実施例では前実施例に用いた第一絶縁層23を除去した構成となつている。第一絶縁層を除去したことによつて、発光輝度はおよそ3割程度減少するものの、発光開始電圧を大巾に低下させることが可能となつた。

#### 〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明のEL素子によれば、従来素子に比べ低電圧で充分発光を呈し、更に絶縁破壊が非常に少ないため、長寿命の素子を提供

供できる。このため、駆動回路の小型化が可能となり、コンパクトな平面ディスプレイが供給でき、従来のEL素子に比べコントラスト比が高い表示品質のすぐれたEL素子を提供できる効果を有するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示すEL素子の断面図、第2図は本発明の他の実施例を示すEL素子の断面図、第3図は二重絶縁層構造をした従来のEL素子の断面図である。

21…ガラス基板、22…透明電極、23…第1絶縁層、24…発光層、25…中間絶縁層、26…半導体層、27…第3絶縁層、28…背面金属電極、31…ガラス基板、32…透明電極、33…発光層、34…中間絶縁層、35…半導体層、36…第3絶縁層、37…背面金属電極

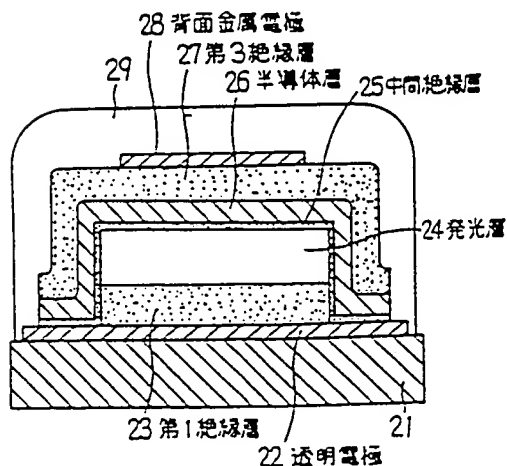
特許出願人 日本電気株式会社

代理人 井理士

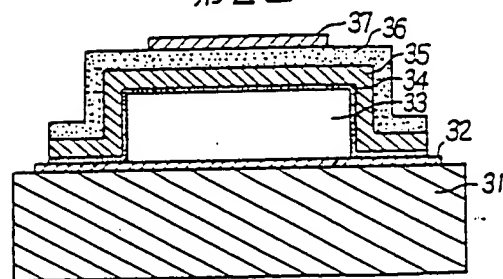
内 原

番

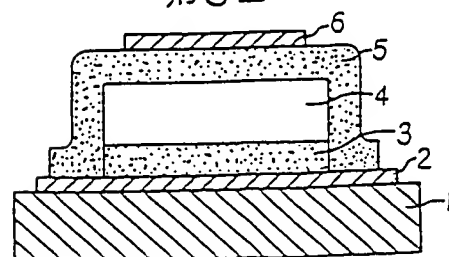
第1図



第2図



第3図



**#7. Unexamined Patent Publication Sho61-47097**

1. Name of Invention:	Electro-luminescence Device
2. Inventor:	Ishiko, Masayasu
3. Applicant:	Nippon Denki [NEC]
4. Agent:	Uchihara, Shin
21. Application Number:	Sho59-167483
22. Application Date	August 10, 1984
43. Date of Publication:	March 7, 1986

**Details****1. Title of Invention**

Electro-luminescence Device

**2. Area of Claims**

- (1) Electro-luminescence device which is characterized by luminescence layer, sandwiched between a pair of electrodes, at least one of which is transparent, and by compound film, of thin intermediate insulator layer, semiconductor layer and insulator layer laid in this order, sandwiched between luminescence layer and one of electrodes mentioned above.

**3. Detail Explanation of Invention****[Application Area in Industry]**

This invention relates to thin film electro-luminescence device (abbreviated to be EL device hereafter) which emits light when alternate electric field is applied on luminescence layer.

**[Prior Art]**

Cross section view of basic structure of typical thin film EL device, which is double insulator type EL device, is shown in Fig. 3. In this figure, transparent electrode 2 made of such material as ITO, first insulator layer 3, luminescence layer 4, second insulator layer 5 and rear electrode 6 are placed, in this order, on substrate 1, which is made of such material as glass. Each layer is formed by such method as vacuum vapour deposition method, sputtering method, plasma or light CVD method, organo-metal CVD method or atomic layer epitaxial method.

Luminescence layer 4 is made of semiconductor thin film of group II - V compound

such as ZnS or SnSe. Electric field luminescence, specific to particular luminescence center, is emitted when appropriate luminescence center is added. As for luminescence center, for example, yellowish orange electric field luminescence is obtained when it is doped with Mn, green color with  $\text{TbF}_3$ , and red color with  $\text{SmF}_3$ . It has been known that electric field luminescence occurs via a mechanism that when high electric field of  $10^6$  V/cm is applied to luminescent layer, electrons accelerated in electric field collide with and excite luminescence centers. In order to prevent insulator breakdown when excess current flows locally when high voltage is applied to luminescence layer, made of such materials as ZnS or SnSe, and also in order to prevent deterioration of device by moisture, it has structure where luminescence layer 4 is sandwiched between insulator bodies 3 and 5, of such materials as  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### **[Problems which Invention Tries to Solve]**

In EL device of prior art with such structure, it is necessary to apply electric field of approximately  $10^6$  V/cm to luminescence layer 4. In addition, since applied voltage is divided between luminescence layer and insulator layer, device must be driven necessarily by high voltage. To accomplish this, insulator layer should not have any defect, such as pin holes, and insulator breakdown voltage must be high. Further, since it is driven by high voltage, driving circuitry could not be made small or at low cost, and this is disadvantageous.

In EL device, whose structure is shown in Fig. 3, of prior art, metal such as Al is used as rear electrode 6 ordinarily in order to make [electrical] resistance small. Since insulator layers 3 and 5, and luminescence layer 4 are transparent to visible light, incident light from outside is reflected on rear electrode, made of such materials as Al, it was not easy to view EL device. Contrast was poor.

This invention was made taking those problems described above into consideration. Objective of invention was to offer EL device which can emit luminescence at lower voltage than that of prior art, and which has better display quality.

### **[Methods Used to Solve Problems]**

Electro-luminescence device of this invention is characterized by luminescence layer, sandwiched between a pair of electrodes, at least one of which is transparent, and by compound film, of thin intermediate insulator layer, semiconductor layer and insulator layer laid in this order, all sandwiched between luminescence layer and one of electrodes mentioned above.

Figure 1 shows basic cross section structure of this invention. In Fig. 1, transparent electrode 22, first insulator layer 23 are formed on transparent electrode 21, of such material as glass, in this order, by such methods as vacuum vapour deposition, sputtering method or CVD method. Then, such compound as ZnS, ZnSe or  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  is deposited simultaneously with luminescence center, of such material as Mn, by

vacuum vapour deposition method or sputtering method to make luminescence layer 24. Then, on luminescence layer 24, thin intermediate insulator layer 25, semiconductor layer 26, third insulator layer 27 are formed. EL device is completed with metal electrode 28 of such material as Al, vacuum deposited. Whole device is covered with moisture proofing film 29. It emits luminescence when alternate current voltage is applied between rear electrode 28 and transparent electrode mentioned above.

Characteristics of this invention is that decrease in luminescence brightness is almost eliminated by insertion of thin intermediate insulator layer 25 and semiconductor layer 26 between luminescence layer and insulator surface of EL device of prior art. It became possible to fabricate EL device which emits light at low driving voltage. It may be explained that electrons, generated and accelerated in semiconductor layer, flow into luminescence layer and light is emitted at low voltage. Addition of intermediate insulator layer forms energy on luminescence layer – semiconductor surface, and only electrons with high energy can flow effectively from semiconductor layer side into luminescence layer side. Therefore, approximately the same level of luminescence efficiency and brightness can be obtained at lower voltage.

Similar effect can be obtained when insulator layer is made of such materials as  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  or  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  as well as  $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$  or multi-layered film [of those materials]. Another characteristics of this invention is that [display] contrast has been increased because reflection on EL device surface is reduced. External incident light can be absorbed sufficiently because band gap of above mentioned semiconductor layer is  $1.7 \sim 1.9 \text{ eV}$ .

Embodiment of this invention will be shown below.

### [Embodiment 1]

In Fig. 1, transparent electrode 2, made of such material as ITO, of 2000Å thick was formed by vacuum vapour deposition method on glass substrate 21. Then, first insulating layer 23 was made by forming  $\text{BaTiO}_3$  film over by r.f. sputtering method. At substrate temperature of  $200^\circ\text{C}$ , ZnS and Mn were co-vapour deposited 5000Å thick. It was heat treated at  $550^\circ\text{C}$  for 2 hours in vacuum. Then,  $50 \sim 150\text{Å}$  thick film of  $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$  was formed by plasma CVD method as thin intermediate insulator layer 25. Forming  $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$  film was done using  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{SiH}_4$  gases.  $a\text{-Si:H}$  semiconductor layer 26 of 2000Å thick was formed next, in  $\text{SiH}_4$  gas only, without introducing  $\text{N}_2$  and  $\text{NH}_3$  gases. Third insulator layer 27 was made 2000Å thick with  $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$  by introducing  $\text{N}_2$  and  $\text{NH}_3$  gases as well again. Finally, rear electrode 28 was formed by vacuum vapour depositing Al.  $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$  and  $a\text{-Si:H}$  films are known to be very dense and they have good effect of preventing de-lamination, deterioration in brightness and deterioration of luminescence layer due to moisture intrusion. Deposition of  $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$ ,  $a\text{-Si:H}$  and  $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$ , in this order, to form combined film in different gas compositions can be done continuously without halting deposition process. Therefore, possibility of contamination with dirt and dust was very low and it

was possible to minimize insulator breakdown.

### **[Embodiment 2]**

Figure 2 shows structure showing another embodiment of this invention. In the figure, transparent electrode 32, fluorescence layer 33, intermediate insulator layer 34, semiconductor layer 35, third insulator layer 36 and metal rear electrode 37 were all formed, in this order, under the same condition as in Embodiment 1.

In embodiment 2, first insulator layer 23, which was included in embodiment 1, has been eliminated. By eliminating first insulator layer, although luminescence brightness was reduced by approximately 30 per cent, it was possible to lower initial luminescence voltage largely.

### **[Merit of Invention]**

As explained above, EL device of this invention emits light at sufficiently lower voltage than that in prior art. Since insulator breakdown is very rare, it is possible to offer device of long life. Thus, it is possible to make driving circuitry small and compact flat display can be made. This invention has an effect that EL device with higher contrast ratio and better display quality than that of prior art is offered.

## **4. Brief Explanation of Figures**

Figure 1 is cross section of EL device structure demonstrating application of this invention. Figure 2 shows cross section EL device in another application of this invention.

21 ...	glass substrate
22 ...	transparent electrode,
23 ...	first insulator layer,
24 ...	luminescence layer.
25 ...	intermediate insulator layer,
26 ...	semi-conductor layer,
27 ...	third insulator layer,
28 ...	metal rear electrode,
31 ...	glass substrate,
32 ...	transparent electrode,
33 ...	luminescence layer,
34 ...	intermediate insulator layer,
35 ...	semi-conductor layer,
36 ...	third insulator layer,
37 ...	metal rear electrode

した複合膜は、ガス組成をプロセスの中断なしに連続的に変化させることが容易である。このため、ゴミ、ホコリ等の侵入が非常に少なく、絶縁破壊をひきおこす欠陥を充分小さくおさえることが可能となつた。

#### 〔実施例 2〕

第 2 図は本発明の他の実施例を示す構成図である。図において、ガラス基板 31 上に、透明電極 32、発光層 33、中間絶縁層 34、半導体層 35、第 3 絶縁層 36 および背面金属電極 37 を前実施例と同一の条件で順に積層形成したものである。

本実施例では前実施例に用いた第一絶縁層 23 を除去した構成となつている。第一絶縁層を除去したことによつて、発光輝度はおおよそ 3 割程度減少するものの、発光開始電圧を大巾に低下させることが可能となつた。

#### 〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明の EL 素子によれば、従来素子にくらべ低電圧で充分発光を呈し、更に絶縁破壊が非常に少ないため、長寿命の素子を提

供できる。このため、駆動回路の小型化が可能となり、コンパクトな平型ディスプレイが供給でき、従来の EL 素子に比べコントラスト比が高い表示品質のすぐれた EL 素子を提供できる効果を有するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の一実施例を示す EL 素子の断面図、第 2 図は本発明の他の実施例を示す EL 素子の断面図、第 3 図は二重絶縁構造をした従来の EL 素子の断面図である。

21…ガラス基板、22…透明電極、23…第 1 絶縁層、24…発光層、25…中間絶縁層、26…半導体層、27…第 3 絶縁層、28…背面金属電極、31…ガラス基板、32…透明電極、33…発光層、34…中間絶縁層、35…半導体層、36…第 3 絶縁層、37…背面金属電極

特許出願人 日本電気株式会社

代理人 井理士 内 原 晋

